

DOCKET NO.: 265435US2PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masaru OHTA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/10569

INTERNATIONAL FILING DATE: August 21, 2003

FOR: PROCESS OF BUMP FORMATION ON ELECTRODE PADS WITH USE OF
LAMINATED TWO-LAYER FILM

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-242509	22 August 2002
Japan	2003-023602	31 January 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/10569. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Attorney of Record
Registration No. 24,913
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JP 03/10569
21.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 SEP 2003
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 3 6 0 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 3 6 0 2]

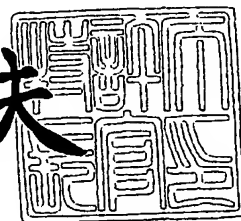
出 願 人 J S R 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 9 1 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 J530-10285

【提出日】 平成15年 1月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 太田 克

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 猪俣 克巳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 岩永 伸一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 亨

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-242509

【出願日】 平成14年 8月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二層積層膜を用いた電極パッド上へのバンプ形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の電極パッドを表面に有する配線基板上に、少なくとも下記（a）～（d）の工程を行なうことを特徴とする電極パッド上へのバンプ形成方法。

（a）基板上に、下層がアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層がネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程

（b）前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程

（c）プレスあるいは加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程

（d）前記二層積層膜を基板から剥離・除去する工程。

【請求項 2】

前記（a）工程において下層の樹脂組成物が、フェノール性水酸基を有する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のバンプ形成方法。

【請求項 3】

前記（d）工程において、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目で有機溶剤を用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を有機アルカリ成分が含まれる剥離液により剥離することを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のバンプ形成方法。

【請求項 4】

前記（d）工程において、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目でジメチルスルホキシドを用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を有機アルカリ成分とジメチルスルホキシドを含有する剥離液により剥離することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のバンプ形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載した複数の電極パッドを表面に有する配線基板が、基材の一部

としてのシリコンウェハー上に設けられていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のバンプ形成方法。

【請求項6】

請求項1に記載した複数の電極パッドを表面に有する配線基板が、基材の一部としてのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドートリアジン）樹脂上に設けられていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のバンプ形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層プリント配線板にICチップを実装する際に使用される半田バンプ等の低融点金属バンプの形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ICチップ等を実装するために半田バンプ等の低融点金属バンプを形成するには、ICチップ側に形成する場合、また多層プリント基板側に形成する場合がある。

ICチップ側にバンプを形成する例として、BGA（Ball Grid Array）があるが、これは一般的にはICチップがパッケージ基板に既に搭載された形態のものを指している。

【0003】

最近の高密度化実装の一形態にWL-CSP（ウェハーレベルーチップサイズパッケージ）と呼ばれる技術がある。このWL-CSPは、1枚のウェハーにICチップの回路を複数形成した後に、ウェハーの状態で、一括して電極形成、パッケージング、さらにはバーンインテストまで実施した後に、ICチップをパッケージとして、切り分ける技術である。

【0004】

WL-CSPにおいて一括して電極形成を行う技術としては、電解メッキ法、金属ペーストを埋め込んだ後リフローする方法、金属ボールの載置した後リフロ

一する方法が挙げられる。

ICチップの高集積化に伴い、ICチップのバンパは、高密度化および小型化が進んでいる。上記WL-CSPによる実装技術において、接続の信頼性、加工コストダウンの両立が可能な半田バンパの検討／実用化がすすんできている。具体的には、ワニス状のポジ／ネガ型レジストあるいはドライフィルムを用いて膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上の塗膜を形成し、次いでパターンニングし、これをマスク材として、電解メッキする方法等である。

【0005】

一方、多層プリント配線板側に、半田バンパを形成する場合、これら半田バンパを互いに融着させないため、配線板上に溶剤レジスト層を施す。この溶剤レジスト層には、電極パッドの対応位置に開口を設けてある。溶剤レジスト層に半田バンパを形成する際には、半田ペーストのマスク印刷が行われる。マスク印刷に用いられるマスクには、溶剤レジスト層開口部の対応位置にパターン（開口パターン）が配置させてある。マスク印刷を行う際は、このマスクを、マスクパターンと溶剤レジスト層開口部とを対応させて載置させる。そして、このマスクを介して、半田ペーストを電極パッド上の溶剤レジスト層開口部に印刷する。その後、半田ペーストをリフローして、電極パッドに半田バンパを形成させる。

【0006】

溶剤レジスト上にさらに剥離可能な溶剤ダムレジスト（特開平10-350230号公報）、さらには前記溶剤レジスト上にさらにドライフィルムをラミネートし、電極パッドに開口部を設け、半田ペーストを供給し、リフロー後、ドライフィルムを剥離する方法（特開2000-208911号公報）等により、半田バンパの狭ピッチ化に対応する検討がなされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のバンパ形成プロセスにおいて、ポジ型レジストを使用した場合、一般に剥離は容易であるが、開口パターンの形状制御が困難であり、バンパサイズの均一性に問題が生じやすい。

これに対してネガ型の場合、パターン形状の制御が比較的容易であるが、光架橋型であるため、剥離は一般に困難である。特にペーストを埋め込んだ後にリフローすることによって半田バンプを形成する場合には、リフロー時の熱により、ネガ型レジストの架橋反応がさらに進行するため、基板からのレジストの剥離はさらに困難となる。

【0008】

レジスト膜の剥離は、水酸化ナトリウムあるいは炭酸ナトリウム水溶液を用いたスプレー剥離が一般的であるが、ドライフィルム状やワニス状のネガ型レジストを使用する場合は、高極性溶剤に有機アルカリを添加した剥離液によるディップ剥離が用いられるようになってきた。前者の方法は、安価ではあるがバンプが密集した部分で剥離残りが生じやすく、バンプが劣化する場合があるなどの問題が発生しやすく、後者の方法では、剥離液自体が高価であること、一定剥離液量あたりの剥離処理枚数を上げるために有機アルカリ濃度を上げたり、剥離液の温度を上げたりすると、バンプの金属表面が劣化したり、下地の基板表面が腐食するなどの問題点があった。

【0009】

【発明の概要】

本発明は、上記した問題点を解決するため、図1(a)、(b)あるいは図5(a)、(b)に示すように基板上に、下層としてアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層としてネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成した後、一度の露光／現像操作により、電極パッドに対応する位置にバンプ形成用の開口パターンを形成する。

【0010】

また本発明では特性の異なる二層積層膜を用いることで、高解像性と易剥離性の両立が可能となる。すなわち、下層としてフェノール性水酸基を有する化合物を用いることにより、下記のような効果が達成される。

(a) 下層に適当なアルカリ現像性を付与し、露光／現像操作で一度にパターンニングが可能となる。

(b) 下層の樹脂組成物が有するフェノール性水酸基が光ラジカルを失活させる

効果により、上下層の界面、さらには上下層のインターミキシングが進んだ場合においても、下層と基板の界面での硬化反応を抑制し、二層積層膜の良好な剥離性を保持することが可能となる。

【0011】

これにより、これまで剥離性が低くて適用が困難であったネガ型レジストを上層104として使用することが可能となる。また上層としてネガ型レジストを用いることで、図1(b)あるいは図5(b)に示すようなバンプ形成用開口パターン内に低融点金属105を導入する工程に必要なレジストパターンの機械的強度を確保することが可能となる。

【0012】

また下層103は剥離性に優れているため、ジメチルスルホキシドあるいはN-メチルピロリドンなどの高極性有機溶剤単独でも剥離が可能となり、しかも架橋反応の進んだ上層部分の剥離片は、これらの高極性有機溶剤に難溶であるため、剥離片を沈降分離あるいは循環濾過により除去しやすいというメリットが生じる。

【0013】

また多段の浸漬槽を有する剥離設備を用いる場合には、一槽目で有機溶剤により大部分のネガ型レジスト膜の剥離を完了し、二槽目以降でアルカリ成分を含む剥離液により、下層の剥離残りを取る工程を選択することで、剥離液のアルカリ濃度を上げることなく、剥離処理能力をあげることができ、半田バンプおよび下地基板へのダメージを最小限に抑えることが可能となる。

【0014】

【発明の具体的説明】

以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。

本発明の第一の実施形態による電極パッド上へのバンプ形成方法について、図2を用いてより詳細に説明する。本実施形態においては、複数の電極パッド201を表面に有する配線が、基材としてのシリコンウェハー203上に形成されており、かつ開口パターン内に低融点金属を導入する工程として半田ペーストに代表される低融点金属ペーストを充填する方法を選択している。なお電極パッド201の

両側面および該パットの両側端面上には、パッシベーション膜202が形成されている。

【0015】

金属パッド201が半導体全面にエリア状に配置された半導体チップウェハの断面構造を図2(a)に示す。シリコン基板203の表面上に金属パッド201が形成され、金属パッド201の表面が露出した状態で表面は、たとえば $1\mu\text{m}$ のパッシベーション膜202が覆っている。

図2(b)に示されるように、ウェハ全面に電極金属の金属拡散防止膜204をスパッタ法、蒸着法等で形成する。金属拡散防止膜204はNi, Cr, TiN, TaN, Ta, Nb, WNのいずれかを用いて、たとえば $1\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。この金属拡散防止膜204は単層膜であっても積層膜であってもよい。

【0016】

図2(c)に示されるように、ウェハ全面にたとえばTi, Ni, Pdなどのバリアメタル膜を、スパッタ装置、電子ビーム蒸着装置等を用いてそれぞれ数千オングストロームの膜厚で積層してバリアメタル層205を形成する。

図2(d)に示されるように、バリアメタル層205の全面に、下層206としてアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層207としてネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成する。

【0017】

たとえば液状下層材を $2\sim 3\mu\text{m}$ の膜厚で塗布して下層206を形成する。さらに下層206上に液状のネガ型レジスト、ドライフィルムレジストのいずれかを $50\mu\text{m}$ 以上の膜厚で形成し、上層207を形成する。下層206と上層207とからなる積層膜に対し、マスクを介して放射線を照射した後現像して、電極パッド201上のバンプ形成用個所に対応する位置にバンプ形成用開口部220を形成する。

【0018】

上述の方法を含めて二層積層膜の形成方法としては、

- ①下層が液状、上層が液状レジスト
- ②下層が液状、上層がドライフィルムレジスト
- ③下層がドライフィルム、上層が液状レジスト

④下層がドライフィルム、上層がドライフィルムレジスト

⑤下層／上層の二層構造を有するドライフィルム

等の組み合わせが可能である。

【0019】

図2（e）に示されるように、上記バンプ形成用開口部にスキージ209等を使用して、たとえば半田ペーストのような低融点金属ペースト208を埋めこむ。

図2（f）および（g）に示されるように、金属ペーストを埋め込んだ半導体ウェハーを窒素雰囲気中で加熱し、金属ペーストをリフローしてバンプ210を形成する。

【0020】

図2（h）に示されるように、積層膜を剥離する。このあと、電気的なテストを行い、ダイシングを行ってチップに分割し、フリップチップ実装を行う。

本実施の形態では、低融点金属ペーストとして半田ペーストを例示したが、Sn, Pb, Ag, Bi, Zn, In, Sb, Cu, Bi, Ge等の金属が混合された混合金属を用いても良好な信頼性が得られる。なお、半田バンプを形成する際に、スキージを用いてバンプ形成用開口部220に埋め込む方法以外にも、半田ボール308を搭載する第二の実施形態（図3）や、半田を電解メッキにより低融点金属膜408を形成する第三の実施形態（図4）を用いて形成してもよい。

【0021】

また金属ペーストをリフローした後、フラックス洗浄を行なってもよい。

図5（a）～（d）は、いわゆる多層プリント配線板に本発明によってバンプを形成する場合の説明図である。この図5の層間樹脂絶縁層の下方は、導体回路と層間樹脂絶縁層がそれぞれ一層ずつ形成されているが、交互に複数層形成されているのが通常の形態である。

【0022】

本発明の第四の実施形態による電極パッド上へのバンプ形成方法について、図6を用いて説明する。本実施形態においては、複数の電極パッド605およびその側面にソルダーレジスト611を表面に有する配線基板が、基材の一部としてガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドートリアジン）樹脂615上に層間樹

脂絶縁層602を介して設けられており、かつバンプ形成用開口608内に低融点金属を導入する工程として半田ペーストに代表される低融点金属ペースト610をスキージにより充填する方法が用いられている。

【0023】

電極パッド605が半導体全面にエリア状に配置された配線基板の断面構造を図6(a)に示す。層間樹脂絶縁層602と導体回路603とをガラスエポキシ樹脂615上に有する多層積層板である配線基板の一部にメッキにより形成されたバイアホール604により、上下の導通が確保されている。層間樹脂絶縁層602の上にソルダーレジスト611を塗布し、底部に電極となる開口部を形成する。この開口部の底部には導体回路の一部が露出しており、この上に無電界メッキ等により電極パッド605を形成する。この上に下層606としてアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層607としてネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成する。

【0024】

たとえば液状下層材を2～3 μ mの膜厚で塗布して下層606を形成する。さらに下層606上に液状のネガ型レジスト、ドライフィルムレジストのいずれかを40 μ m以上の膜厚で形成し、上層607を形成する。ついでこの積層膜をパターン露光した後、現像することにより半田バンプ形成用開口608を形成する。

上述の方法を含めて二層積層膜の形成方法としては、シリコンウェハーを基材とした場合と同様に、

- ①下層が液状、上層が液状レジスト
- ②下層が液状、上層がドライフィルムレジスト
- ③下層がドライフィルム、上層が液状レジスト
- ④下層がドライフィルム、上層がドライフィルムレジスト
- ⑤下層／上層の二層構造を有するドライフィルム

等の組み合わせが可能である。

【0025】

図6(c)に示されるように、このバンプ形成用開口部にスキージ609等を使用して、たとえばハンダペーストのような低融点金属ペースト610を埋め込む。

次いで図1ないし図5に示されると同様に、図6(d)～(e)に示されるように、金属ペーストを埋め込んだ半導体ウェハーを窒素雰囲気中で加熱し、金属ペーストをリフローしてバンプを形成する。

【0026】

その後図6(f)に示されるように、積層膜を剥離する。

上記実施例では、低融点金属ペーストとして半田ペーストを例示したが、Sn, Pb, Ag, Bi, Zn, In, Sb, Cu, Bi, Ge等の金属が混合された混合金属を用いても良好な信頼性が得られる。なお、低融点金属バンプ好ましくは半田バンプを形成する際に、スキージを用いて開口部に埋め込む方法以外にも、低融点ボール（半田ボール）708を搭載する第五の実施形態（図7）や、半田などの低融点金属を電解メッキにより低融点金属膜808を形成する第六の実施形態（図8）を用いて形成してもよい。

【0027】

また金属ペーストをリフローした後、形成されたバンプ上にフラックス洗浄を行なってもよい。

以下、本発明の下層材と上層材について詳細に説明する。

下層

本発明に用いられる下層は、アルカリ可溶性化合物好ましくはフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性化合物を含有していること以外は特に制限はないが、以下のような組成のものが好ましい。

【0028】

なお、下層を形成するには、アルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物が用いられ、液状でもドライフィルム状であってもよい。

[フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性化合物：A成分]

本発明で用いられる上記化合物（以下化合物（A）という）は、フェノール骨格が10以下の低分子量の化合物と、ノボラック樹脂あるいはポリ（4-ヒドロキシスチレン）などの高分子量の重合体とに大別される。

【0029】

低分子量の化合物（A）を用いた場合には、開口部を形成する際に使用する現

像液は、炭酸ナトリウムなどの比較的アルカリ性の弱い現像液であることが好ましい。また高分子量の重合体を用いた場合には、開口部を形成する際に使用する現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの比較的アルカリ性の強い現像液であることが好ましい。

【0030】

低分子量のものの例としては、4, 4'-[1-[4[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ジフェノール、2, 2'-ビス(1, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルエステル、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ベンゼンジオールなどが挙げられる。

【0031】

またこれら以外にも熱重合禁止剤として、一般に用いられている化合物も使用することができる。たとえば、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、4, 4', 4''-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。

【0032】

高分子量のものの例としては、フェノール性水酸基を有する重合体として、以下に示すノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体が挙げられる。これらは単独で使用することもできるが、混合して使用してもよい。

(ノボラック樹脂)：

本発明において用いられるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、m-クレゾールと他の1種以上のフェノール類とをアルデヒド化合物と縮合して得られる樹脂であって、m-クレゾールの割合が全フェノール類中の50～90モル%であるア

ルカリ可溶性ノボラック樹脂であれば特に制限されない。

【0033】

ノボラック樹脂の原料に用いられる前記他のフェノール類としては、具体的には、たとえば、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールなどを挙げることができる。これらは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】

これらのうちでは、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、3, 4-キシレノールおよび2, 3, 5-トリメチルフェノールを好ましく挙げることができる。

また、m-クレゾールと他の1種以上のフェノール類との好ましい組み合わせとしては、m-クレゾール/2, 3-キシレノール、m-クレゾール/2, 4-キシレノール、m-クレゾール/2, 3-キシレノール/3, 4-キシレノール、m-クレゾール/2, 3, 5-トリメチルフェノールおよびm-クレゾール/2, 3-キシレノール/2, 3, 5-トリメチルフェノールなどを挙げることができる。

【0035】

また、縮合させるアルデヒド化合物としては、たとえばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド等を挙げることができる。これらのうち、特に、ホルムアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒドを好適に用いることができる。

【0036】

これらのアルデヒド類も単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。このようなアルデヒド化合物を、フェノール類1モルに対し、好ましくは0.4~2モル、より好ましくは0.6~1.5モルの量で使用することが望ましい。

フェノール類とアルデヒド化合物との縮合反応には、通常、酸性触媒が使用される。この酸性触媒としては、たとえば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等を挙げることができる。このような酸性触媒は、通常、フェノール類 1 モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの量で使用する事ができる。

【0037】

縮合反応においては、通常、反応媒質として水が使用されるが、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質としてたとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類を用いることができる。これらの反応媒質は、通常、反応原料 100 重量部当り、20～1,000 重量部の量で使用される。

【0038】

縮合反応の温度は、原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常 10～200℃である。

反応方法としては、フェノール類、アルデヒド化合物、酸性触媒等を一括して仕込む方法および酸性触媒の存在下にフェノール類、アルデヒド化合物等を反応の進行とともに加えていく方法等を適宜採用することができる。

【0039】

縮合反応終了後は、系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、反応温度を 130℃～230℃に上昇させ、減圧下で揮発分を除去し、ノボラック樹脂を回収する方法や、得られたノボラック樹脂をエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチル、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に溶解したのち、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の貧溶媒を混合し、次いで、析出する樹脂溶液層を分離し、高分子量のノボラック樹脂を回収する方法もある。

【0040】

また、前記ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「M_w」という。）は、組成物を製膜する際の作業性、レジストとして使用する際の現像性、感度および耐熱性の点から、2,000～20,000であることが好ましく、3,000～15,000であることが特に好ましい。

（ポリヒドロキシスチレン）

本発明に用いることができるポリヒドロキシスチレン類としては、マルカリンカーM、マルカリンカーCMM、マルカリンカーCHM、マルカリンカーMB、マルカリンカーPHM-C、マルカリンカーCST、マルカリンカーCBA（丸善石油化学（株）製）などの名称で市販されている樹脂が挙げられる。

〔溶剤：B成分〕

上記A成分を溶解し、塗布する目的で溶剤を用いることができる。溶剤は、化合物Aを良好に溶解すれば特に制限されない。溶剤の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等を挙げることができる。さらに、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸

プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうちでは、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

〔アクリル樹脂：C成分〕

特にA成分として低分子量のフェノール性水酸基を有する化合物を用いた場合、塗布性の向上、塗膜の性状を安定させる目的で、以下に示すようなアルカリ可溶性アクリル樹脂を添加することができる。

【0041】

アクリル樹脂の組成に特に制限はないが、(メタ)アクリル酸エステルから導かれる単位に加えてアルカリ可溶性を付与するためにカルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物から導かれる単位を含むものである。

カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物としては、たとえばアクリル酸、メタアクリル酸などが使用できる。

【0042】

フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物としてp-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-m-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-o-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノール、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノール、4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン等のフェノール性水酸基を有するビニル系モノマーなどが使用できる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中ではp-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノールが好ましい。

【0043】

このようなアクリル共重合体中にしめるカルボキシル基を有するラジカル重合性化合物および／またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物から

導かれる単位は、それら単独あるいは組み合わせで1～60重量%であり、好ましくは5～50重量%である。5重量%未満であると、アクリル共重合体がアルカリ現像液に溶解しにくくなるので現像後に膜残りを生じ十分な解像度を得ることができない。逆に50重量%を超えると、アクリル共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて、二層化した際にアンダーカット形状になりやすい。

〔界面活性剤：D成分〕

この組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100（BM ケミー社製）、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145（旭硝子（株）製）、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428（東レシリコン（株）製）などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、共重合体（A）100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0044】

本発明に用いられる下層材には、その他の成分を含有することができる。具体的にはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノールーキシリレン型エポキシ樹脂、ナフトールーキシリレン型エポキシ樹脂、フェノールーナフトール型エポキシ樹脂、フェノールージシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。また、無機充填剤を添加することもでき、具体的にはシリカ、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。さらに、高分子添加剤、反応性希釈剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防カビ剤、調湿剤、難燃剤などを含有させることもできる。

上層

上層を形成するには、ネガ型感放射線性樹脂組成物が用いられ、ワニス状でもドライフィルム状であってもよい。

【0045】

このようなネガ型感放射線性樹脂組成物としては、たとえば、特開平8-301911号公報に記載されているような感放射線性樹脂組成物を用いることができる。

この感放射線性樹脂組成物は、アクリル樹脂（上記C成分）、架橋剤（E成分）、開始剤（F成分）、溶剤（上記B成分）、界面活性剤（上記D成分）等から構成される。

〔架橋剤：E成分〕

架橋剤（E成分）としては、例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリル酸を付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ（メタ）アクリロイルオキシロキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリト

ールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0046】

これら架橋剤（E成分）は、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物の具体例としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD R-551、同R-712、同TMP TA、同HDDA、同TPGDA、同PEG 400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400（以上、大阪有機化学工業（株）製）等をあげることができる。

【0047】

これら架橋剤（E成分）は単独でまたは2種以上を併用してもよく、アクリル樹脂（C成分）100重量部に対して好ましくは10～250重量部、より好ましくは20～200重量部、特に好ましくは25～150重量部である。10重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、250重量部を越えると共重合体（A）との相溶性が悪くなり、保存安定性が低下したり、20 μ m以上の厚膜を形成することが困難になる場合がある。

〔放射線ラジカル重合開始剤：F成分〕

放射線ラジカル重合開始剤（以下、開始剤：F成分という）としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノア

セトフェノン、 α 、 α -ジメトキシ- α -アセトキシベンゾフェノン、 α 、 α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、 p -メトキシアセトフェノン、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、 α 、 α -ジメトキシ- α -モルホリノーメチルチオフェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどのハロゲン化合物；[1,2'-ビスイミダゾール]-3,3',4,4'-テトラフェニル、[1,2'-ビスイミダゾール]-1,2'-ジクロロフェニル-3,3',4,4'-テトラフェニルなどのビスイミダゾール類、ジ-tert-ブチルパーオキシドなどの過酸化物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドなどのアシルフォスフィンオキシド類などが挙げられ、また、市販品としては、イルガキュア184、651、500、907、CGI369、CG24-61（以上、チバススペシャルティケミカルズ（株）製）、ルシリンLR8728、ルシリンTPO（以上、BASF（株）製）、ダロキュア1116、1173（以上、チバススペシャルティケミカルズ（株）製）、ユベクリルP36（UCB（株）製）などを挙げる事ができる。また、必要に応じてメルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾールの様な水素供与性を有する化合物を上記光ラジカル重合開始剤と併用することもできる。

【0048】

上述した種々の放射線ラジカル重合開始剤の中で好ましい化合物としては、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、 α 、 α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン類、フェナシルクロライド、トリプロモメチルフェニルスルホン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、1,2'-ビスイミダゾール類と4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンとメルカプトベンゾチアゾールとの併用、ルシリンTPO、イルガキュア651などを挙げるこ

とができる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A) 100重量部に対して好ましくは0.1~60重量部、より好ましくは5~50重量部、特に好ましくは10~40重量部である。この使用量が1重量%以下であると、酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を受けやすく、また60重量%を越えると、相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向がある。また、これら放射線ラジカル重合開始剤と放射線増感剤とを併用することも可能である。

【0049】

下層および上層の形成方法

本発明では、所定の配線パターンを有する基板上などにまず下層を塗布またはラミネートし、次いで上層を塗布またはラミネートした後、所望の塗膜を形成することができる。基板上への形成方法としては、材料が液状の場合、ディッピング法、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション法、カーテンコーター法等の方法を採用することができる。また材料がフィルム状の場合、ラミネート法、真空ラミネート法等の方法を採用することができる。なお、下層および上層の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は70~120℃で5~20分間程度であり、好ましくは80~100℃である。乾燥時間が短すぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招く。

【0050】

また下層材と上層材をあらかじめ二層構造のドライフィルムとし、一度のラミネートにより、基板上に二層を形成することができる。

放射線照射方法

得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、波長が300~500nmの紫外線または可視光線を照射する。これらの放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100~

500 mJ / cm² である。

【0051】

現像方法

放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去し、放射線照射部分のみ残存させる。現像液としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] -5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常30～360秒間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでも良い。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾させたり、オーブン中で乾燥させる。

【0052】

上記のような現像液を用いて現像すると、上層では放射線照射部分のみが残存し、また下層では、上層のうち除去された部分（放射線非照射部）に対応する部分のみが溶解除去する。

この後残存したレジスト膜に、後露光や加熱をすることによってさらにレジスト膜を硬化させてもよい。

【0053】

バンプの形成

次いで上述したように開口パターンに、たとえばハンダペーストなどの低融点金属を導入して、加熱リフローしてバンプを形成する。また開口パターンに低融

点金属を導入する他の方法として、たとえば半田ボールを直接搭載する方法、あるいは電解メッキ等がある。

【0054】

剥離処理

バンプを形成した後に、基板上に残存する硬化物を剥離する方法としては、50～80℃にて攪拌中の剥離液に該基板を5～30分間浸漬することによって、硬化膜（レジスト膜）を剥離することができる。この際使用する剥離液としては、ジメチルスルホキシド単独あるいは第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水の混合溶液を使用することが好ましい。

【0055】

より具体的には、基板から二層積層膜を剥離・除去するには、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目で適当な有機溶剤を用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を有機アルカリ成分が含まれる剥離液により剥離することができる。

さらに、多段の浸漬槽を有する剥離設備を用意し、二層積層膜を一槽目でジメチルスルホキシドを用いて剥離するとともに剥離片を循環濾過した後、二槽目以降で該積層膜を有機アルカリ成分とジメチルスルホキシドを含有する剥離液により剥離することが好ましい。

【0056】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また特にことわりのない限り、部は重量部、％は重量％を示す。

下層材と上層材の原料を以下に列記する。

(A成分：フェノール性水酸基を有する化合物)

A-1 : m-クレゾールとp-クレゾールを重量比40：60の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合してクレゾールノボラックを得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして重量平均分子量12000のノボラック樹脂を得た。

【0057】

A-2 : 4, 4'-[1-[4[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ジフェノール

(B成分: 溶剤)

B-1: プロピレングリコールモノメチルエーテル

B-2: 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

B-3: 2-ヘプタノン

(C成分: アクリル樹脂)

C-1:

ドライアイス/メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0 g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを120 g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、アクリル酸20.0 g、p-イソプロペニルフェノール10.0 g、n-ブチルメタクリレート30.0 g、メチルメタクリレート20.0 g、n-ブチルアクリレート20.0 gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合し、さらに100℃に昇温してこの温度で1時間重合を行なった。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、アクリル樹脂C-1を得た。

【0058】

C-2:

ドライアイス/メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル4.0 g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを100 g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、メタクリル酸10.0 g、p-イソプロペニルフェノール15.0 g、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル-メタクリレート25.0 g、イソボルニルアクリレート20 g、n-ブチルアクリレート30.0 gを仕

込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で3時間重合した後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1gを添加し、さらに80℃で3時間重合し、その後、100℃に昇温してこの温度で1時間重合を行なった。室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、アクリル樹脂C-2を得た。

【0059】

C-3:

ドライアイス/メタノール環流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを150g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続き、4-イソプロペニルフェノール43g、n-ブチルアクリレート30.8g、アクリル酸2.9g、2-ヒドロキシエチルアクリレート23.3gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度で3時間重合を行った。次いで重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.5gを添加し、さらに70℃で3時間重合を継続した。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した後、p-メトキシフェノール150mgを加えた。反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、ラジカル重合体C-3を得た。

(D成分: 界面活性剤)

D-1: NBX-15 (ネオス社製)

D-2: SF-8428 (東レシリコン (株) 社製)

(E成分: 架橋剤)

E-1: アロニックスM-8060 (東亜合成 (株))

(F成分：開始剤)

F-1：イルガキュア651（チバガイギー社製）

F-2：カヤキュア DETX-S（日本化薬（株））

下層材A-L、B-L、C-Lの調製

表1に示すように、A-1を35部、B-1を65部、D-1を0.1部を攪拌、溶解した後、孔径 $3\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター（ADVANTEC社製カプセルカートリッジフィルターCCP-FX-C1B）を用いてろ過し、下層材A-Lを調製した。同様にして、下層材B-L、C-Lを調製した。

下層材B-D、C-Dの作製

下層材B-LあるいはC-Lを用いてドライフィルムを作製した。厚さ $50\mu\text{m}$ 、 11cm 角のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに、スピンコーターを用いて下層材B-Lをベーク後の膜厚 $5\mu\text{m}$ になるように塗布した後、対流式オーブンで 110°C にて10分間ベークした。同様にして下層材C-Dを作製した。

【0060】

【表 1】

表 1 下層材

サンプル名	A成分	B成分	C成分	D成分	形態
	フェノール性水酸基を有する化合物	溶剤	アクリル樹脂	界面活性剤	
下層材A-L	A-1:35部	B-1:65部	—	D-1:0.1部	液状
下層材B-L	A-2:20部	B-2:90部	C-1:10部	—	液状
下層材B-D	A-2:20部	B-2:90部	C-1:10部	—	ドライフィルム
下層材C-L	A-2:20部	B-2:90部	C-3:20部	D-1:0.1部	液状
下層材C-D	A-2:20部	B-2:90部	C-3:20部	D-1:0.1部	ドライフィルム

【0061】

上層材A-L, B-L, C-Lの調製

表 2 に示す成分を用いて下層材 A-L と同様の手順で調製した。

【0062】

【表 2】

表2 上層材

サンプル名	C成分	E成分	F成分	B成分	D成分	形態
	アクリル樹脂	架橋剤	開始剤	溶剤	界面活性剤	
上層材A-L	C-2:100部	E-1:51.7部	F-1:18.6部 F-2:4.0部	B-1:88部	D-1:0.1部	液状
上層材A-D	C-2:100部	E-1:51.7部	F-1:18.6部 F-2:4.0部	B-1:88部	D-1:0.1部	ドライフィルム
上層材B-L	C-1:100部	E-1:45部	F-1:30部	B-2:122部	D-2:0.3部	液状
上層材B-D	C-1:100部	E-1:45部	F-1:30部	B-2:122部	D-2:0.3部	ドライフィルム
上層材C-L	C-2:100部	E-1:51.7部	F-1:18.6部 F-2:4.0部	B-3:88部	D-1:0.1部	液状

【0063】

上層材A-D, B-Dの作製

上層材A-LあるいはB-Lを用いてドライフィルムを作製した。厚さ50 μ m、11cm角のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに、スピナーを用いていずれかの上層材をベーク後の膜厚40 μ mになるように塗布した後、対流式オーブンで110℃にて10分間ベークした。

二層ドライフィルムA, Bの作製

二層ドライフィルムを表3にある組み合わせで作製した。厚さ50 μ m、11cm角のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに、上層材B-Lあるいは上層材C-Lをベーク後の膜厚40 μ mになるようにスピナーを用いて塗布した後、対流式オーブンで110℃にて10分間ベークした。ついでこれらの塗布基板上に下層材B-Lあるいは下層材C-Lをベーク後の膜厚40 μ mになるようにスピナーを用いて塗布した後、対流式オーブンで110℃にて10分間ベークした。

【0064】

【表 3】

表 3 二層ドライフィルム	サンプル名	上層材	下層材
	二層ドライフィルム A	上層材 B-L	下層材 B-L
	二層ドライフィルム B	上層材 C-L	下層材 C-L

【0065】

剥離液の調製

剥離液：ジメチルスルホキシド 4900 g にテトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液（25 重量％）を 100 g 添加した後、攪拌して、剥離液 1 とした。

評価基板 A の作製

4 インチシリコンウェハー上にスパッタリングによりクロム層を1000オングストローム形成し、さらにその上に銅層を1000オングストローム形成し、評価基板Aとした。

評価基板Bの作製

表面を粗化した銅貼りガラスエポキシ積層板（基板厚；0.6mm、サイズ；10cm角）に、（i）m-クレゾール／p-クレゾール＝60／40（モル比）からなるクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算重量平均分子量8700）、（ii）ヘキサメトキシメチルメラミン、（iii）架橋微粒子、（iv）スチリルビス（トリクロロメチル）-s-トリアジンおよび（v）溶剤としての乳酸エチルを含有するソルダーレジスト（JSR（株）製、特願2000-334348号中に記載の実施例1の感光性絶縁樹脂組成物）を塗布し、対流式オーブンで90℃、10分間加熱し、30μm厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナー（Suss Microtech社製MA-150）を用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長350nmにおける露光量が300～500mJ/cm²となるように露光し、対流式オーブンで90℃、15分間PEBを行い、1重量%水酸化ナトリウム水溶液を用いて30℃で2～3分間、シャワー現像（圧力；3kgf・cm²）した。その後、高圧水銀灯を用いて波長350nmにおける露光量が1000mJ/cm²となるように露光した。次いで、対流式オーブンで150℃、2時間さらに170℃で2時間加熱して硬化膜を得た。

【0066】

この基板は第一開口パターンとして以下のパターンが混在している。

150μmピッチで開口径95μmのホールパターン

125μmピッチで開口径80μmのホールパターン

100μmピッチで開口径60μmのホールパターン

が混在している。

【0067】

上記基板の開口部にNi/Auによる無電解メッキを施し、評価基板Bとした。

スピンコート法

液状の下層材あるいは上層材を上記評価用基板に直接滴下し、スピンコーターにてベーク後の膜厚 $40\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗膜とした後、対流式オーブンで 110°C にて 10 分間ベークした。この塗布基板を室温まで除冷した後、塗布面を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の PET フィルムにて、ラミネーターを用いてカバーした。

【0068】

ラミネート条件は以下の通り。

ロール温度: 80°C

ロール圧: 0.4 MPa

搬送速度: 0.5 m/min.

ラミネート法

ドライフィルム状の下層材、上層材、あるいは二層ドライフィルムをラミネーターを用いてラミネートした。支持体として使用した PET フィルムはそのままの状態とした。

【0069】

ラミネート条件は以下の通り。

ロール温度: 120°C

ロール圧: 0.4 MPa

搬送速度: 0.5 m/min.

【0070】

【実施例 1】

<塗布>

評価基板 A に下層材 A-L をスピンコートし、ホットプレートにて 120°C で 5 分間ベークすることで、膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ の下層を形成した。この下層の上に上層材 A-L をスピンコートし、ホットプレートにて 120°C で 5 分間ベークすることで、膜厚 $65\text{ }\mu\text{m}$ の上層を形成した。

【0071】

<露光>

アライナー (Suss Microtec 社製 MA-150) を用い、パターン付きガラスマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長 420 nm における露光量が 1000 mJ/cm^2

J/cm²となるように露光した。ガラスマスクはPETフィルムでカバーした基板に密着させて露光した。

【0072】

<現像>

露光した基板は、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含む水溶液（以下、TMAH現像液と略す。）にてパドル現像した。現像時の液盛り時間は90秒を中心に15秒刻みで調整した。現像後、イオン交換水にて60秒間リンスした。

【0073】

このパターニング基板は、75 μ m x 75 μ mの開口を有するホールパターンが多数存在する。

現像後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にてパターン形状を確認し、以下の基準で評価した。結果を表4に示す。

パターン形状 ○：75 μ m x 75 μ mの開口を有するホールパターンが現像残りなく現像されており、かつパターンの浮き、剥がれ等がみられない現像時間がある。

【0074】

パターン形状 ×：75 μ m x 75 μ mの開口を有するホールパターンに現像残り、あるいはパターンの浮き、剥がれがみられ、現像時間のマージンがない。

<ハンダ埋め込み>

この後、二層積層膜の表面全体に、スキージを用いて、半田ペーストを塗布し、凹形状の半田バンプ形成用開口に半田ペーストを完全に充填した。なお、ここで充填した半田ペーストは、Sn, Agを重量比96.5：3.5で配合させた主として粒径5～20 μ mの半田を含むもので、その粘度を200 Pa・sに調整したものである。次いで、半田ペースト形成用開口に充填した半田ペースト以外の半田ペーストを、まず、スキージを用いて除去し、その後、クリーニングペーパーを用いて完全に除去することにより、半田ペーストの表面を平坦化した。

<リフロー>

その後、上記の工程で印刷した半田ペーストを250℃でリフローし、さらに

フラックス洗浄を行った。

＜剥離＞

約 1 L のジメチルスルホキシドまたは剥離液 1 を約 60℃ に加温した剥離槽中に、リフロー後、室温まで冷却した基板を 10 分間浸漬／攪拌することで二層積層膜を剥離した。

【0075】

剥離槽にて剥離処理した基板は、イソプロピルアルコールにてリンスした後に、水洗しエアガンにて乾燥した。

剥離処理後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて基板表面、半田バンプを観察し、以下の基準で評価した。結果を表 4 に示す。

評価基準

DMSO に対する剥離性 ○：大部分の二層積層膜が剥離する。

DMSO に対する剥離性 ×：まったく剥離しない。

剥離液 1 に対する剥離性 ○：基板面上に剥離残りが無い。

剥離液 1 に対する剥離性 ×：基板面上に剥離残りが観察される。

【0076】

【実施例 2】

＜塗布＞

評価基板 A に下層材 A-L をスピンコートし、ホットプレートにて 120℃ で 5 分間バークすることで、膜厚 5 μm の下層を形成した。この下層の上に上層材 A-D（膜厚 65 μm ）をラミネートした。

【0077】

以下の操作は、実施例 1 と同様の手順で実施した。

【0078】

【実施例 3】

評価基板 B に下層材 B-L をスピンコートし、クリーンオープンにて 110℃ で 10 分間バークすることで、膜厚 2 μm の下層を形成した。この下層の上に上層材 B-L をスピンコートし、110℃ で 10 分間バークすることで、膜厚約 40 μm の上層を形成した。

<パターンニング>

アライナー（Suss Microtec社製MA-150）を用い、パターン付きガラスマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長350nmにおける露光量が400mJ/cm²となるように露光した。ガラスマスクはPETフィルムでカバーされた基板に密着させて露光した。

【0079】

露光の際は、評価基板のホールパターン（第一開口パターン）上に感放射線性樹脂組成物の第2開口パターンが同一位置にくるように、アライメントして露光した。

露光した基板は、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて30℃で45秒を中心に15秒刻みでシャワー現像（圧力；1kgf・cm²）した。

【0080】

この基板は以下のような第一開口パターンと第二開口パターンを有している。

第一開口パターン		第二開口パターン
150μmピッチ	開口径95μmのホール	開口径100μmのホール
125μmピッチ	開口径80μmのホール	開口径90μmのホール
100μmピッチ	開口径60μmのホール	開口径80μmのホール

現像後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にてパターン形状を確認し、以下の基準で評価した。結果を表4に示す。

【0081】

現像性 ○：第二開口パターンが現像残りなく現像されており、かつパターンの浮き、剥がれ等がみられない現像時間がある。

現像性 ×：第二開口パターンに現像残り、あるいはパターンの浮き、剥がれがみられ、現像時間のマージンがない。

以下の工程は、実施例1と同じである。

【0082】

【実施例4】

<塗布>

評価基板Bに下層材B-Lをスピンコートし、ホットプレートにて120℃で

5分間ベークすることで、膜厚 $2\mu\text{m}$ の下層を形成した。この下層の上に上層材B-D（膜厚 $40\mu\text{m}$ ）をラミネートした。

【0083】

以下の操作は、実施例3と同様の手順で実施した。

【0084】

【実施例5】

評価基板Bに下層材B-Lをスピコートし、クリーンオープンにて 110°C で10分間ベークすることで、膜厚 $2\mu\text{m}$ の下層を形成した。この下層の上に上層材A-Lをスピコートし、クリーンオープンにて 110°C で10分間ベークすることで、膜厚 $40\mu\text{m}$ の上層を形成した。

【0085】

以下の操作は、現像を除き、実施例4と同様の手順で実施した。

<現像>

露光した基板は、1%の水酸化ナトリウムを含む水溶液（以下、NaOH現像液と略す。）にて 30°C で45秒を中心に15秒刻みでシャワー現像（圧力； $1\text{kgf}\cdot\text{cm}^2$ ）した。現像後、イオン交換水にて60秒間リンスした。

【0086】

【実施例6】

評価基板Bに下層材B-Lをスピコートし、ホットプレートにて 120°C で5分間ベークすることで、膜厚 $2\mu\text{m}$ の下層を形成した。この下層の上に上層材B-D（膜厚 $40\mu\text{m}$ ）をラミネートした。

以下の操作は、実施例5と同様の手順で実施した。

【0087】

【実施例7】

評価基板Bに下層材B-Dをラミネートし、膜厚 $2\mu\text{m}$ の下層を形成した。この下層の上に上層材B-Lをスピコートし、クリーンオープンにて 110°C で10分間ベークすることで、膜厚 $40\mu\text{m}$ の上層を形成した。

以下の操作は、実施例3と同様の手順で実施した。

【0088】

【実施例 8】

評価基板 B に下層材 B-D をラミネートし、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の下層を形成した。この下層の上に上層材 B-D (膜厚 $40\ \mu\text{m}$) をラミネートした。

以下の操作は、実施例 3 と同様の手順で実施した。

【0089】

【実施例 9】

評価基板 B に二層ドライフィルム A をラミネートした。

以下の操作は、実施例 3 と同様の手順で実施した。

【0090】

【実施例 10】

評価基板 B に二層ドライフィルム B をラミネートした。

以下の操作は、実施例 5 と同様の手順で実施した。

【0091】

【比較例 1～4】

比較例 1～4 は、下層材を形成しなかったこと以外は全て対応する番号の実施例と同様に実施した。

【0092】

【表 4】

表 4
実施例

実施例	下層材	上層材	基板	現像液	パターン形状	DMSO 中での剥離性	剥離液 1 での剥離性
1	A-L	A-L	A (Si)	TMAH	○	○	○
2	A-L	A-D	A (Si)	TMAH	○	○	○
3	B-L	B-L	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	○	○
4	B-L	B-D	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	○	○
5	B-L	A-L	B(チ'ラホ')	NaOH	○	○	○
6	B-L	A-D	B(チ'ラホ')	NaOH	○	○	○
7	B-D	B-L	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	○	○
8	B-D	B-D	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	○	○
9	二層ドライ	フィルム A	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	○	○
10	二層ドライ	フィルム B	B(チ'ラホ')	NaOH	○	○	○
比較例							
1	-	A-L	A (Si)	TMAH	○	×	×
2	-	A-D	A (Si)	TMAH	○	×	×
3	-	B-L	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	×	×
4	-	B-D	B(チ'ラホ')	Na ₂ CO ₃	○	×	×

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 図 1 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 2】 図 2 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 3】 図 3 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 4】 図 4 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 5】 図 5 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 6】 図 6 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 7】 図 7 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。
- 【図 8】 図 8 は、本発明のバンプの形成方法を示す断面模式図である。

【符号の説明】

1 0 3 下層

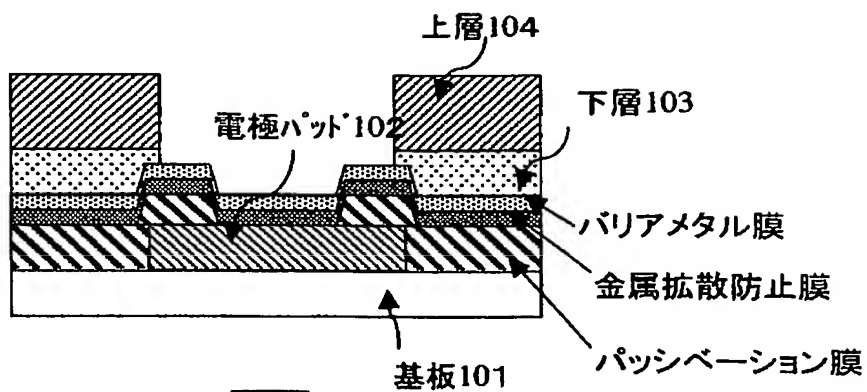
1 0 4 上層

1 0 6 リフロー後の低融点金属（バンプ）

【書類名】 図面

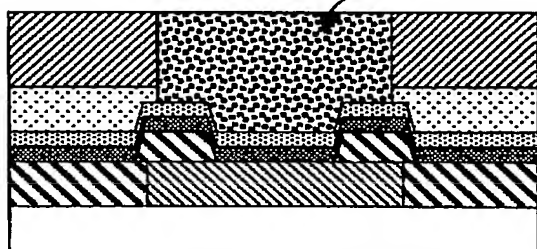
【図 1】

(a)



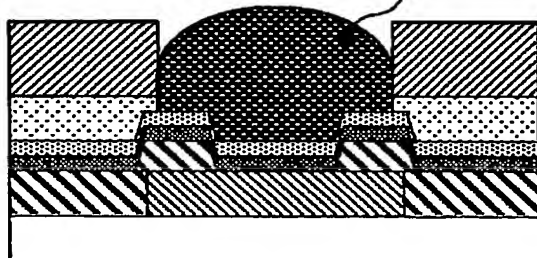
半田あるいは低融点金属105

(b)

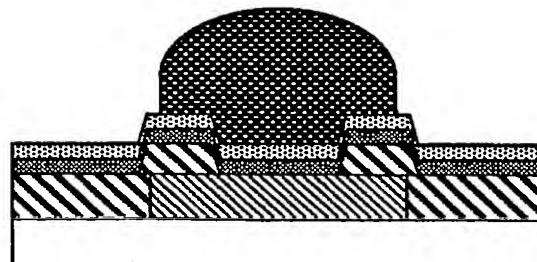


リフロー後の半田あるいは低融点金属106

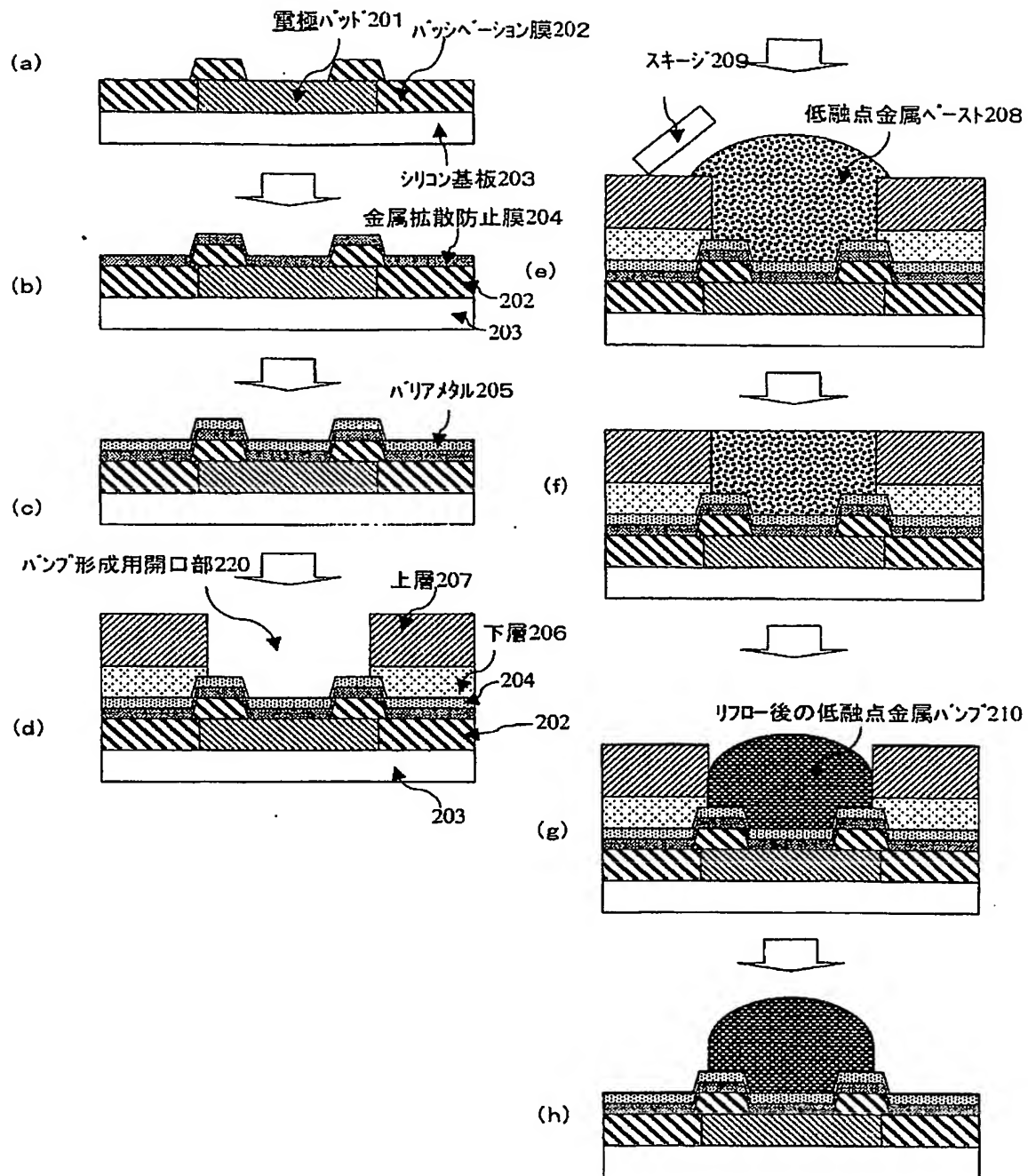
(c)



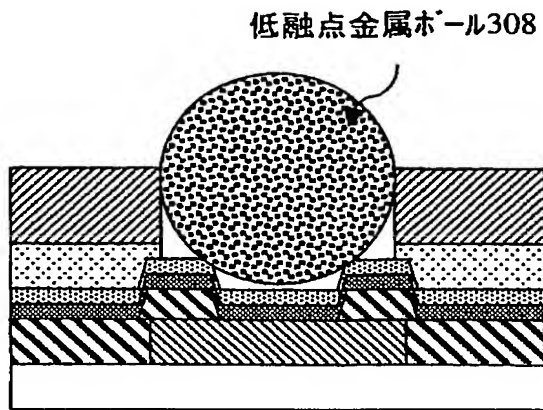
(d)



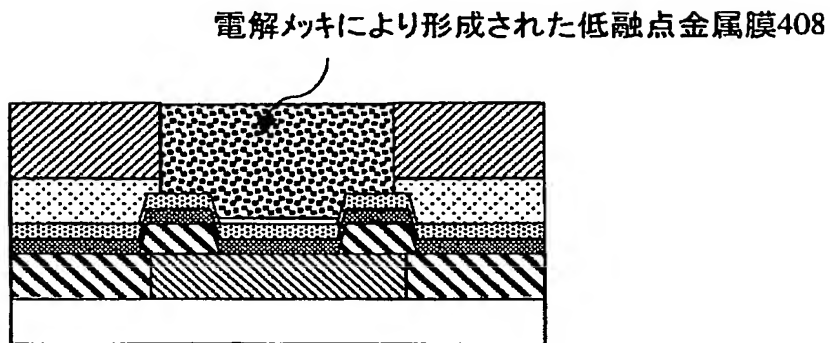
【図 2】



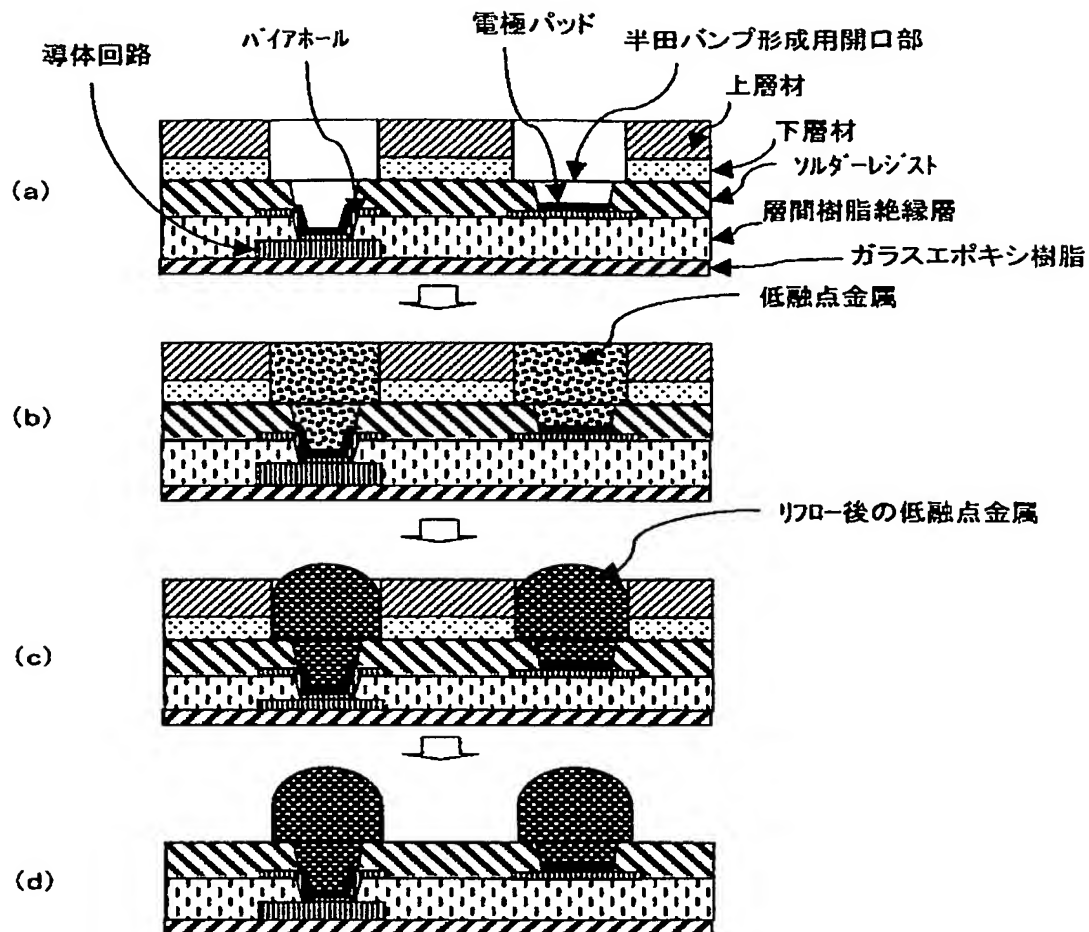
【図 3】



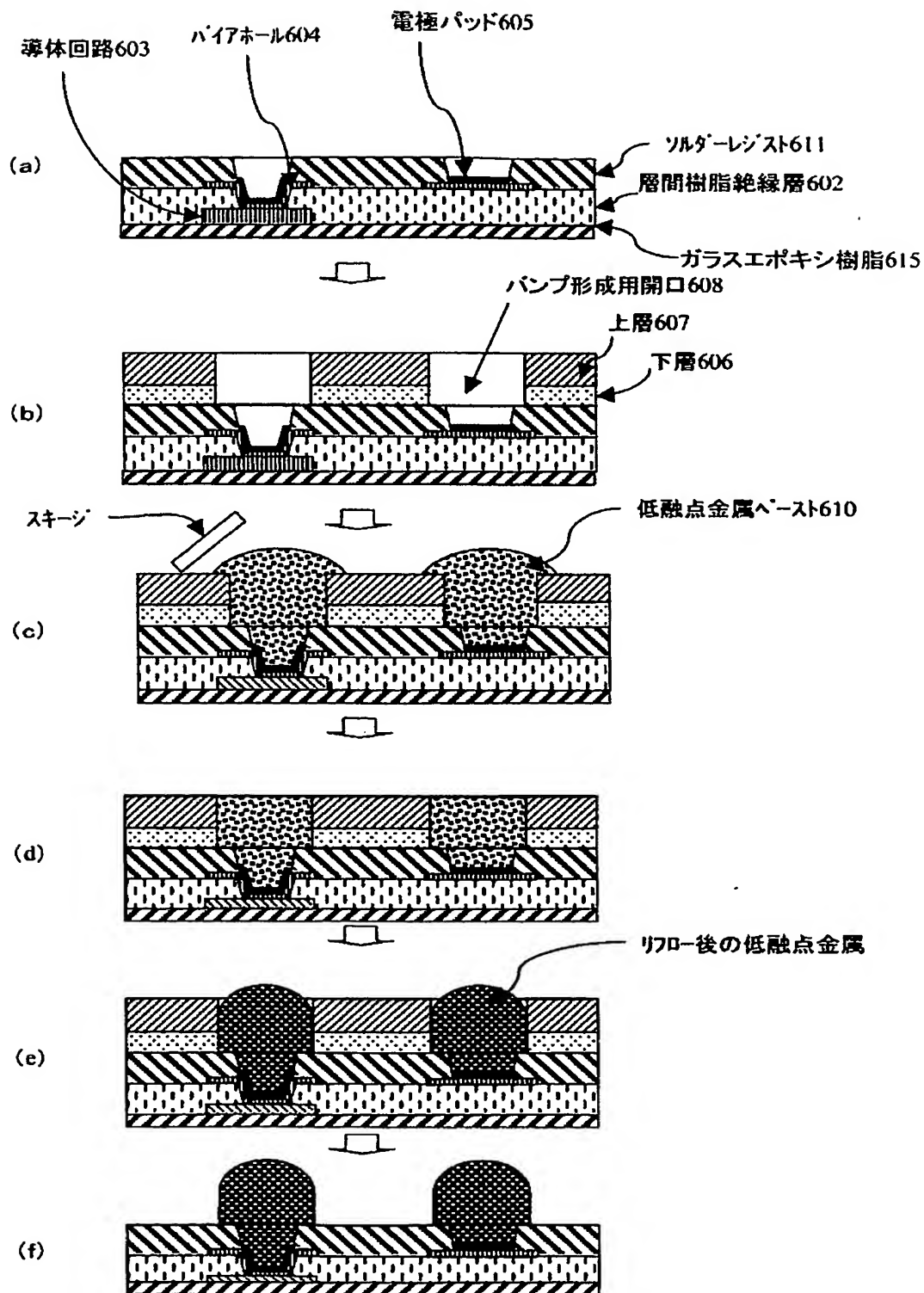
【図 4】



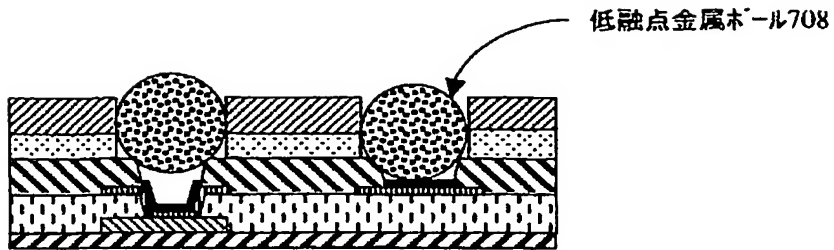
【図 5】



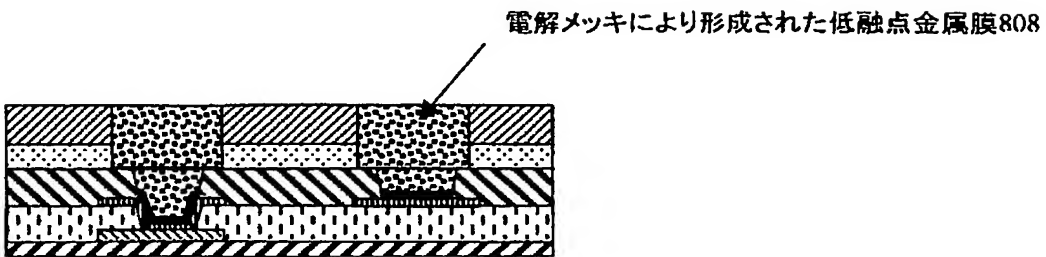
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高解像性と易剥離性とを有するレジスト膜を用いて、バンプを形成すること。

【解決手段】 複数の電極パッドを表面に有する配線基板上に、少なくとも下記（a）～（d）の工程を行なうことを特徴とする電極パッド上へのバンプ形成方法。

（a）基板上に、下層がアルカリ可溶性でかつ非感放射線性樹脂組成物からなり、上層がネガ型感放射線性樹脂組成物からなる二層積層膜を形成した後、電極パッドの対応位置に開口パターンを形成する工程

（b）前記開口パターン内に低融点金属を導入する工程

（c）プレスあるいは加熱処理することで前記低融点金属をリフローしてバンプを形成する工程

（d）前記二層積層膜を基板から剥離・除去する工程。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-023602
受付番号 50300157280
書類名 特許願
担当官 第六担当上席 0095
作成日 平成15年 2月 5日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004178
【住所又は居所】 東京都中央区築地2丁目11番24号
【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100081994
【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田
山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218
【住所又は居所】 東京都品川区西五反田7丁目13番6号 五反田
山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043
【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田
山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】 高畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917
【住所又は居所】 東京都品川区西五反田7丁目13番6号 五反田
山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】 鈴木 亨

次頁無

特願 2003-023602

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 5月19日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 ジェイエスアール株式会社
4. 変更年月日 2003年 6月27日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 J S R 株式会社